

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願

昭和 49 年 5 月 14 日

特許庁長官 審 査 官 森 田 隆 殿

1. 発明の名称
 1-ベンズイミダゾールカルバミン酸アルキルエステル
 の製造法

2. 発明者
 住 所 大阪府大阪市東区平野町3丁目3番33号
 氏 名 森 田 隆 彦 (ほか 1 名)

3. 特許出願人
 住 所 大阪府大阪市東区平野町3丁目3番地
 名 称 吉 富 製 薬 株 式 会 社
 (672) 代表者 森 田 隆 彦
 4. 代 理 人 森 田 隆 彦

住 所 大阪府大阪市東区平野町3丁目3番地
 吉富製薬株式会社内
 氏 名 弁理士(6630) 高 宮 城 勝

5. 添付書類の目録
 (1) 明 細 書 1 通
 (2) 委 任 状 1 通
 (3) 特許願副本 1 通



① 特開昭 50-142565

④ 公開日 昭 50.(1975) 11 17

② 特願昭 49-54126

② 出願日 昭 49.(1974) 5. 14

審査請求 未請求 (全 4 頁)

庁内整理番号
 6855 44

⑤ 日本分類
 16 E363

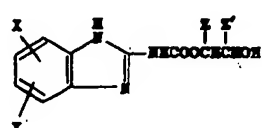
⑤ Int.Cl²
 C07D235/32

明 細 書

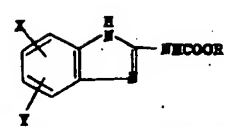
1. 発明の名称
 1-ベンズイミダゾールカルバミン酸アルキル
 エステルの製造法

2. 特許請求の範囲

一般式



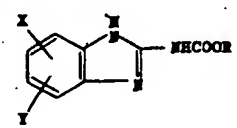
〔式中、XおよびYは同一または異なつて炭素原子、1〜4個の炭素原子を有するアルキル基、1〜4個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロゲン原子またはニトロ基を要し、ZおよびZ'は炭素原子、アルキル基、フェニル基を要す。〕
 で表わされるカルバミン酸エステル類と1〜4個の炭素原子を有するアルコール類を、塩基の存在下に反応させることを特徴とする一般式



〔式中、XおよびYは前記と同様であり、Zは炭素数1〜4個のアルキル基を要す。〕
 で表わされる化合物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式



〔1〕

〔式中、XおよびYは同一または異なつて炭素原子、1〜4個の炭素原子を有するアルキル基(メチル、エチル、プロピル、ブチルなど)、1〜4個の炭素原子を有するアルコキシ基(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど)、ハロゲン原子(Cl、Br、Iなど)またはニトロ基を要し、Zは1〜4個の炭素原子を有するアルキル

基（ノル、エチル、プロピル、ブチルなど）を
表わす。）

で表わされる β -ベンズイミダゾールカルバミン
酸アルキルエステル類の新規を製造法に關する。

上記一般式〔I〕で示される β -ベンズイミダ
ゾールカルバミン酸アルキルエステル類は殺菌剤
またはその中間体、さらにまた動物用駆虫剤とし
ても有用である。

従来、上記一般式〔I〕で示される化合物の代
表的製法としては下記の方法が一般に知られてい
る。

(1) テオフラを β -ノルチル基酸でノルチル化して β -ノ
ルチルテオフラロニウム基酸とし、アルキルク
ロホルノートを脱酸剤の存在下に作用させて β -
アルコキシカルボニル β - β -ノルチルイソテオフラ
素とし、つぎに置換または求置換 α - α -フェニル

ンジアミン類と縮合開環させる方法（特許第
3010968号）。

(2) レアナミド類またはレアナミドとアルキルクロ
ロホルノートを反応させて、アルキルレアノカル
バミン酸エステル類に導き、ついでこれを α - α -
エチレンジアミン類と縮合開環させる方法（特公
昭43-31935）。

しかしながら上記(1)の方法では反応過程にか
いて有害なノルカブタンが副生するので、工業的製
法での生産においては回収装置と事故防止設
備等を必要とする。さらにこの方法による最終製
品についても、痕跡量でも甚だしいノルカブタ
ンが微量混入するという欠点を有している。

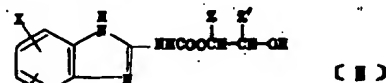
また上記(2)の方法については、原料は特異困難
なカルシウムレアナミドや不安定なレアナミドを
使用するためアルキルクロロホルノートの損失を

1字訂正

まねきやすく、製品の収率変動がある等、工業的
に有利な方法とはいえない。

本発明者らは、上記の欠点を有しない、工業的
にも有利な一般式〔I〕の新規製法の開発を種々
検討した結果、本発明を完成したもので、本発明
によれば、製品にまで随伴する悪臭、有害な副生
物は生成せず、また本反応に使用する原料はすべ
て化学的に安定で容易に入手でき、かつ安全衛生
面からも取扱ひ容易である。さらに反応温度は温
和で、かつ反応時間も短く、反応収率が高い。本
発明は工業的方法として非常に価値のあるもので
ある。

本発明は一般式



で示されるカルバミン酸エステル類等、および

一般式

ROR' (II)

で示されるアルコールとを塩基の存在下に反応さ
せることによつて前記一般式〔I〕の化合物を製
造する方法である（上記式中のX、Y、Z、Z'、Z''
およびRは前記と同義）。

一般式〔II〕のカルバミン酸エステル類は種々
の経路により製造されるが、 β -アミノベンズイ
ミダゾール類とエチレンカーボネート誘導体との
反応が一般に知られている。その具体例としては、
たとえば β -ベンズイミダゾールカルバミン酸（ β -ヒ
ドロキシエチル）エステル、 β -クロロ β -
 β -ベンズイミダゾールカルバミン酸（ β -ヒ
ドロキシエチル）エステル、 β -ノルチル β -ベン
ズイミダゾールカルバミン酸（ β -ヒドロキシエ
チル）エステル、 β -エト β -ベンズイミダ

ゾールカルバミン酸(1-ヒドロキシエチル)エステル、3-ノトキシ-2-ベンズイミダゾールカルバミン酸(2-ヒドロキシエチル)エステル、2-ベンズイミダゾールカルバミン酸(1-ノチル-2-ヒドロキシエチル)エステル、3-クロロ-2-ベンズイミダゾールカルバミン酸(1-ノチル-2-ヒドロキシエチル)エステルなどがあげられる。

化合物(Ⅲ)のアルコールとしては、特に限定はないが、普通一般にはノチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどが汎用される。

この反応においては、カルバミン酸エステル類(Ⅱ)1モルに対して、アルコール類(Ⅲ)は数モル反応させるのが好ましいが、反応方式や他の条件等を変えることによつてその量は適宜、増減

アルコール類(Ⅲ)を使用するのが有利である。

反応温度は室温から160℃が適当であるが、一般に溶媒の沸点付近の温度が好ましい。また反応時間は、上述した反応条件の組合せにより異なるが、一般に2〜5時間以内に反応は完結する。

以下余白

である。

塩基としては、ナトリウムノトキサイド、ナトリウムエトキサイド等のアルカリ金属アルコキサイド、または苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化カルシウム等のアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物、更にトリエチルアミン、ジベリジン、ジノチルアミン、ピリジン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ヘプタ-2, 5-ジエン、1, 3-ジオキサ-2-ブタジエン等の有機塩基などが用いられる。

尚、使用する塩基の量は特に限定する必要はなく任意に選ばれるが、特に1/10モルから2モルが経済的である。反応溶媒としては、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジノチルホルムアミド、ジノチルスルホキサイド等も好結果を与えるが、一般には反応状態であるア

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸ノチルエステルの製造:

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸(2-ヒドロキシエチル)エステル10g、ナトリウムノトキサイド2.6gをメタノール40mlに溶解し、65〜70℃で4時間攪拌した後、フラスコ内容物を冷却し、結晶を採取する。得られた白色結晶をメタノール50ml、水50mlさらにメタノール50mlで順に洗い、乾燥すると標題目的化合物1.2gが得られる。融点280℃以上。

実施例 2

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸ノチルエステルの製造:

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸(1-ノ

チル-2-ヒドロキシエチル) エステル 6.7 g、
ナトリウムノトキサイド 1.1 g をメタノール 30
cc に溶解し、60~70℃ で 3 時間攪拌した後、
実施例 1 と同様に処理すると標題の目的化合物
1.1 g が得られる。融点 280℃ 以上。

実施例 2

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エチルエス
テルの製造:

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸 (2-ヒ
ドロキシエチル) エステル 1.1 g をエタノール
30 cc に溶解し、これに金属ソーダ 1.3 g を 20
cc のエタノールに溶解した溶液を 40~50℃ で
滴下する。以下実施例 1 と同様に反応および処理
すると、白色の標題化合物 6.2 g が得られる。融
点 280℃ 以上。

実施例 3

1.3 g が白色結晶として得られる。融点 280℃
以上。

代理人 弁護士 高宮敏 郎



5-ノトキレ-2-ベンズイミダゾールカルバ

ミン酸ノチルエステルの製造:

5-ノトキレ-2-ベンズイミダゾールカルバ
ミン酸 (2-ヒドロキシエチル) エステル 2.5 g、
ナトリウムノトキサイド 6.5 g をメタノール 30
cc に溶解し、4 時間攪拌する。以下実施例 1 と同
様に処理すると標題の目的化合物 1.3 g が得られ
る。融点 280℃ 以上。

実施例 4

5-ニトロ-2-ベンズイミダゾールカルバミ
ン酸ノチルエステルの製造:

5-ニトロ-2-ベンズイミダゾールカルバミ
ン酸 (2-ヒドロキシエチル) エステル 2.7 g、
ナトリウムノトキサイド 6.7 g をメタノール 20
cc に溶かし、65~70℃ で 4 時間攪拌する。以
下実施例 1 と同様に処理すると標題の目的化合物

6. 前記以外の発明者

住 所 大分県中津市新堀町 756 の 2

氏 名 筒 井 敏 郎

住 所 福岡県福岡市大字西本 668

氏 名 栗 原 三 郎

住 所 大分県中津市新堀町 1245

氏 名 佐 賀 昌 男